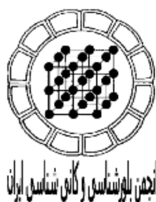
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی



سال بیست و نهم، شمارهٔ اول، بهار ۱۴۰۰، از صفحهٔ ۲۵۷ تا ۲۶۶

بررسی اثر پایدارسازهای آمینوالکلی بر ساختار بلوری، گاف نواری و درخشندگی آبی نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس تهیه شده به روش سل-ژل

ابوالفضل پروان، جمال مظلوم*، فرهاد اسمعیلی قدسی، مرتضی صفری

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۱/۱۹، نسخه نهایی: ۹۹/۵/۲۷)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس به روش سل-ژل و با استفاده از پایدارسازهای مختلف مونو، دی و تری-اتانول آمین تهیه شدند. اثر پایدارسازهای مختلف بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی نانوذرات بررسی شد. بررسی الگوی پراش پرتو X ساختار ششگوشی ورتسایت را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. اندازه بلورک، کرنش، تنش و انرژی تغییر شکل شبکه توسط روابط ویلیامسون- هال اصلاح‌شده تعیین شدند. نتایج نشان می‌دهند که نمونه‌ی تهیه‌شده با مونواتانول آمین کمترین اندازه بلورک، پارامتر شبکه و کرنش را دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) کاهش انباشتگی نانوذرات با افزایش گروه آمین را نشان می‌دهد. با افزایش گروه آمین در سل اولیه، جابجایی قرمز در لبه نواری و کاهش شدت درخشندگی آبی نانوذرات دیده شد که با کاهش گاف نواری از ۳٫۱۶ به ۳٫۱۱ الکترون‌ولت محاسبه شده از طیف بازتاب پخشی و افزایش تنش در شبکه نمونه‌ها همخوانی دارد.

واژه‌های کلیدی: *اکسید روی آلاییده با مس؛ نانوذرات، سل-ژل؛ پایدارساز؛ پارامترهای ساختاری؛ گاف نواری؛ نورتابی.*

مقدمه

اکسید روی (ZnO) یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری مستقیم پهن ۳٫۳۷ eV، انرژی بستگی اکسیتونی به نسبت بزرگ ۶۰ meV در دمای اتاق و پایداری گرمایی و شیمیایی بالاست [۱]. براساس این ویژگی‌های بی‌مانند، اکسید روی یک انتخاب عالی برای کاربردهای مختلف چون دیودهای نور گسیل در نواحی آبی و فرابنفش، الکترودهای شفاف، آشکارسازهای رسانای نوری فرابنفش، سلول‌های خورشیدی، مبدل‌های پیزوالکتریک و حسگرهای گازی است [۱-۳]. ویژگی‌های فیزیکی اکسید روی با آلایش برخی فلزات واسط به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۴-۶]. از میان فلزات واسط، مس (Cu) به دلیل شعاع یونی (۰٫۷۳ Å) نزدیک به Zn^{2+} (۰٫۷۴ Å)، ساختار پوسته الکترونی مشابه با روی و قیمت کم مناسب‌ترین فلز برای آلایش اکسید روی است. نانوساختارهای اکسید روی آلاییده با مس با روش‌های متفاوتی چون فرآیند سل-ژل [۷-۹]، هم‌رسوبی [۱۰]، و گرمابی [۱۱] تهیه شده‌اند. در این میان، روش سل- ژل به علت مزایای گوناگون آن از جمله سادگی، سنتز در دمای پایین، مصرف کم انرژی، بی نیازی به خلا و آلودگی کم در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. ویژگی‌های فیزیکی نانوذرات تهیه شده به روش سل-ژل، بسته به ماهیت پیش‌ماده [۱۲]، حلال [۱۳]، عامل شلات ساز [۱۴] و سایر پارامترهای سل-ژل چون pH و گرانروی سل [۱۵] تغییر می‌کند. در فرآیندهای سل-ژل، عامل‌های شلات‌ساز مانند آمینوالکل‌ها، استیل استون و اسید سیتریک اغلب به منظور تشکیل سل پایدار و جلوگیری از رسوب ذرات در محلول‌ها استفاده می‌شوند. آمینوالکل‌ها ترکیبات آلی دربردارنده دو گروه عاملی آمین و الکل هستند. مونواتانول آمین (MEA) یک ترکیب آلی شامل یک گروه الکل و یک گروه آمین است. این

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۳ ۳۳۳۲۳۱۳۲، نمابر: ۰۱۳۳۳۳۲۰۰۶، پست الکترونیکی: j.mazloom@guilan.ac.ir

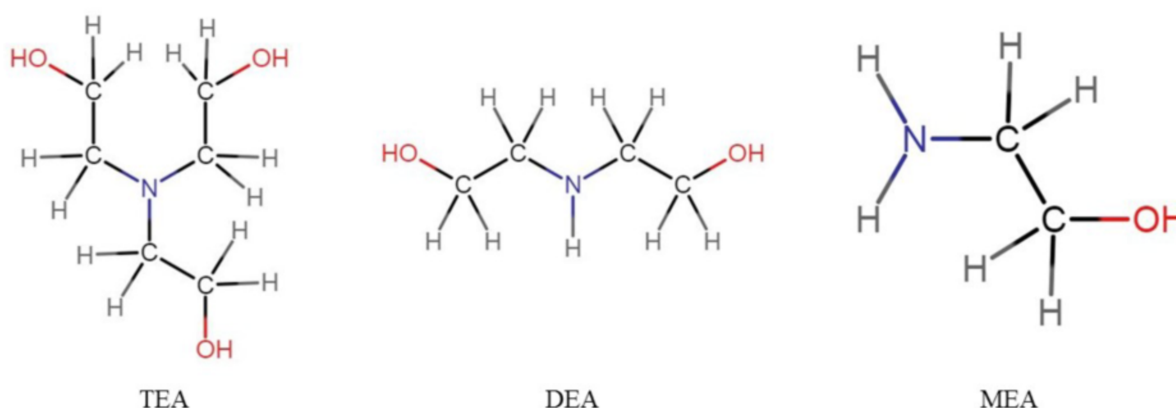
[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.18.5]

[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.257]

ماده از واکنش اکسید اتیلن با آمونیاک مایع تولید می‌شود. مونواتانول آمین ($NH_2CH_2CH_2.OH$) نخستین عضو از این خانواده است. با جایگزینی یک اتم هیدروژن در مونواتانول آمین با گروه $-CH_2CH_2OH$، آمینوالکل دی‌اتانول آمین ($C_4H_{11}NO_2$) تشکیل می‌شود، اگر همه اتم‌های هیدروژن در مونواتانول آمین با گروه CH_2CH_2OH- جایگزین شوند، تری-اتانول آمین ($C_6H_{15}NO_3$) به دست می‌آید. ساختار آمینوالکل‌های استفاده شده در شکل ۱ آورده شده است. لیگاند عامل‌های شلات‌ساز از اتم‌های نیتروژن و اکسیژن تشکیل می‌شود. به طور کلی، قدرت همارایی اتم اکسیژن نسبت به اتم نیتروژن بیشتر است. عوامل اصلی استفاده از آمینوالکل‌ها حل‌پذیری قابل‌توجه با حلال‌های آلی مانند الکل‌ها، اثر پایدارسازی عالی و کنترل نرخ واکنش‌های آب‌کافت- بس چگالش، هستند [۱۶، ۱۷]. تاکنون پژوهش‌های بسیاری پیرامون ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی، اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی و فوتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی آلاییده با غلظت‌های مختلف مس تهیه شده با روش‌های متفاوت انجام شده است [۱۸-۲۰]. در این پژوهش، از سه پایدارساز از خانواده آمینوالکل شامل مونواتانول آمین، دی‌اتانول آمین و تری‌اتانول آمین در تهیه سل برای ساخت نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس (۳٪ مول) استفاده شد. اثر تغییر پایدارساز بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS) و آزمایش نورتابی (PL) بررسی شد.

روش تهیه نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس

برای تهیه سل اکسید روی آلاییده با مس، از استات روی دوآبه، $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$، به عنوان پیش‌ماده اصلی، استات مس تک‌آبه، $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$، برای آلایش و اتانول خالص به عنوان حلال، همچنین از سه پایدارساز متفاوت مونواتانول آمین (MEA)، دی‌اتانول آمین (DEA) و تری‌اتانول آمین (TEA) استفاده شد. همه مواد، از شرکت مرک خریداری شدند. برای تهیه ۳ سل ۰٫۶ مولار از اکسید روی آلاییده با ۳٪ مول مس، نخست مقادیر مناسب از استات روی دوآبه و استات مس یک‌آبه در ۳۰ ml اتانول حل‌شده و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. پس از آن، پایدارسازها به طور جداگانه به محلول اضافه‌شده و یک ساعت دیگر در دمای اتاق هم‌زده شدند تا سرانجام، ۳ سل شفاف و همگن به رنگ آبی به دست آمد. سپس، سل‌ها مدت دو ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۷۰°C قرارگرفته تا پس از تبخیر حلال، ژل خیس به دست آید. برای حذف ترکیب‌های اضافی، ژل‌ها با آب مقطر به کمک دستگاه همگن‌ساز فراصوت شستشو شدند. برای جداسازی فاز مایع و جامد از دستگاه سانتریفیوژ استفاده شد. این فرایند شش بار انجام شد. سپس نمونه‌ها در دمای ۱۲۰°C برای دو ساعت خشک‌سازی شدند. در پایان، نمونه‌ها به مدت یک ساعت درون کوره ۵۰۰°C کلسینه شدند.



شکل۱ ساختار مولکول فضایی سه پایدارساز.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.18.5]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.257]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.18.5]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.257]

مشخصه یابی

برای تعیین ساختار بلوری نانوذرات، پراش پرتو ایکس (XRD) به وسیله دستگاه Philips PW1800 با تابش پرتو CuKα با λ = ۰٫۱۵۴۰۶nm در دمای اتاق انجام شد. بررسی ریختار سطح نمونهها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با دستگاه Mira3TSCAN XMU انجام گردید. عنصر سنجی توسط طیفسنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) همراه دستگاه نام برده انجام شد. برای تایید و تشخیص عاملهای شیمیایی از طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) با دستگاه Alpha-Bruker استفاده شد. برای تعیین گاف نواری اپتیکی نانوذرات از طیفسنج بازتاب پخشی (DRS) مدل scinco S-4100 استفاده شد. طیف نورتابی نمونهها توسط دستگاه Perkin Elmer Ls-55 بررسی گردید.

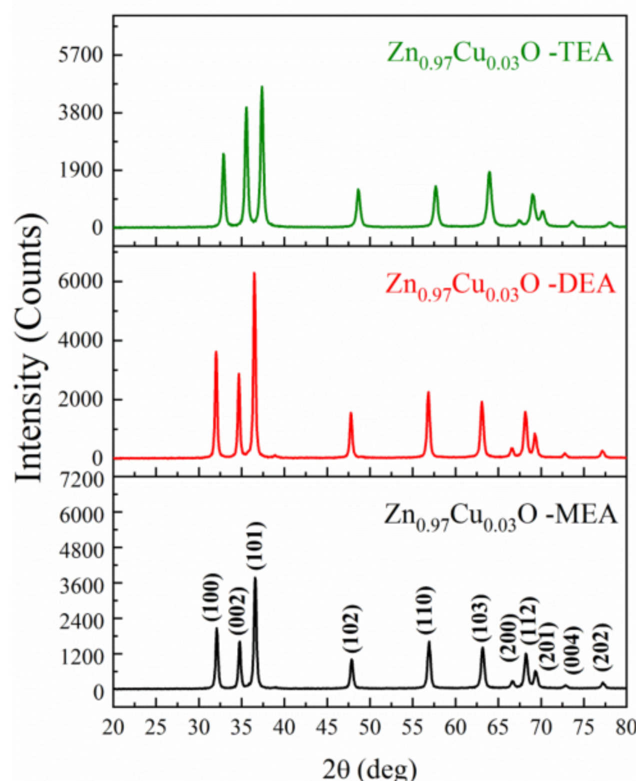
نتایج و بحث

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات اکسید روی آلاییده با مس به نسبت مولی ۳٪ تهیه‌شده با سه پایدارساز مونواتانول آمین (MEA)، دی‌اتانول آمین (DEA) و تری‌اتانول آمین (TEA) را نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، الگوی همه نمونه‌ها با الگوی استاندارد پراش پرتو ایکس اکسید روی با ساختار شش‌گوش ورتسایت (JCPDS No. 79-0206) همخوانی دارند. نمونه تهیه شده با TEA دارای جهت‌گیری ترجیحی در راستای (۰۰۲) است. هیچ فاز ثانویه‌ای از جمله فازهای Cu و CuO دیده نشد افزون بر این، آلایش Cu ساختار ورتسایت اکسید روی را تغییر نداد و این نشان می‌دهد که Cu^{2+} در جایگاه‌های Zn^{2+} جایگزیده شده است.

اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر براساس یافته‌های پراش پرتو X محاسبه شد (جدول ۱):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۱)$$

D اندازه میانگین بلورک، β پهنای قله پراش در نیم ارتفاع بیشینه (FWHM)، λ طول‌موج پرتو ایکس (۱٫۵۴ Å)، θ زاویه براگ مربوط به قله پراش و K ضریب ثابتی است که به شکل بلورک‌ها، توزیع آن‌ها و طول‌موج بستگی دارد و در این پژوهش مقدار آن ۰٫۹ در نظر گرفته شد. با توجه به میانگین اندازه بلورک محاسبه‌شده برای هر سه نمونه (جدول ۱)، بهترین کیفیت بلوری را نمونه تهیه‌شده با دی‌اتانول آمین داراست.



شکل۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه‌شده با سه پایدارساز متفاوت.

جدول۱ پارامترهای ساختاری نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه‌شده با سه پایدارساز متفاوت.

	اندازه بلورک (nm)	اندازه بلورک (nm)	کرنش همسانگرد ($\times10^{-3}$)	تنش (Mpa)	چگالی انرژی (kJm^{-3})	a (Å)	c (Å)
MEA	۲۳/۴	۳۰/۸	۰/۸۷۷	۱۱۴/۰۱	۰/۰۴۹	۳/۲۱۷	۵/۵۶۹
DEA	۲۵/۸	۴۰/۱۷	۱/۲۱	۱۵۷/۱۲	۰/۰۹۴	۳/۲۲۵	۵/۵۸۲
TEA	۲۰/۰	۳۶/۴۷	۱/۹۸	۲۵۷/۹۴	۰/۲۵۶	۳/۲۲۸	۵/۵۸۸

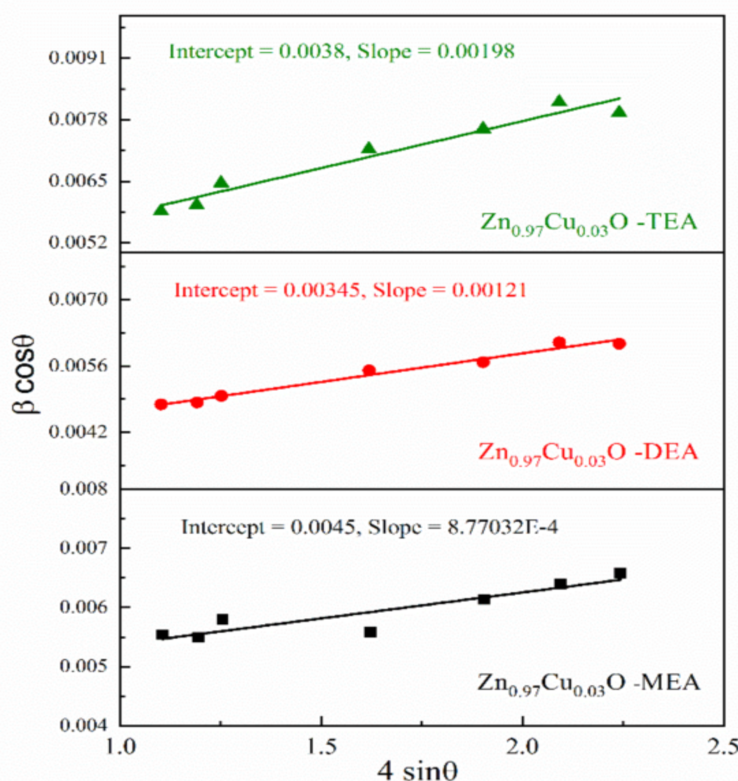
اندازه بلورک‌ها با در نظر گرفتن اثر کرنش و استفاده از رابطه ویلیامسون- هال (W-H) نیز محاسبه‌شد:

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (۲)$$

در این رابطه، ε کرنش، و سایر پارامترها مانند توضیح بالا هستند. با توجه به خطی بودن این رابطه، نمودار β cosθ نسبت به 4sinθ در زوایای پراش مختلف برای هر سه نمونه، رسم شد (شکل ۳) و با استفاده از شیب بهترین برازش خطی داده‌ها، کرنش نمونه‌ها و براساس عرض از مبدا، اندازه بلورک‌ها محاسبه گردید که نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. دیده می‌شود که نمونه تهیه‌شده با مونواتانول آمین دارای کوچک‌ترین اندازه بلورک و کمترین کرنش در شبکه است.

ناهمسانگردی بلوری نانوذرات می‌تواند بر ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها اثر بگذارد. در مدل کرنش همسانگرد (ISM) ویلیامسون-هال فرض می‌شود که بلور همسانگرد بوده و ویژگی‌های ماده مستقل از راستای بلوری است. از این‌رو، روش W-H ISM با در نظر گرفتن کرنش ناهمسانگرد و مدول یانگ (Y_{hkl}) در راستاهای بلوری متفاوت اصلاح می‌شود [۲۱]. در مدل کرنش ناهمسانگرد (ASM)، کرنش شبکه با فرض کوچک بودن در همه راستاهای بلورشناسی یکسان در نظر گرفته می‌شود. در W-H ISM یک تناسب خطی بین تنش (σ) و کرنش (ε) وجود دارد که توسط $\sigma = Y_{hkl}\,\varepsilon$ (قانون هوک) داده می‌شود و بر این اساس رابطه (۲) به صورت زیر اصلاح می گردد:

$$\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_v} + \frac{4\sigma\sin\theta_{hkl}}{Y_{hkl}} \quad (۳)$$



شکل۳ نمودار کرنش همسانگرد ویلیامسون- هال نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه شده با پایدارسازهای مختلف.

برای ساختار ششگوشی، معکوس مدول یانگ در راستای دلخواه [hkl] را می‌توان با رابطه زیر بیان کرد [۲۱]:

$$Y_{hkl}=\frac{\left[h^2+\frac{(h+2k)^2}{3}+\left(\frac{al}{c}\right)^2\right]^2}{s_{11}\left(h^2+\frac{(h+2k)^2}{3}\right)^2+s_{33}\left(\frac{al}{c}\right)^4+(2s_{13}+s_{44})\left(h^2+\frac{(h+2k)^2}{3}\right)\left(\frac{al}{c}\right)^2} \quad (۴)$$

مقادیر کرنش ناهمسانگرد (ε_{an-iso}) برآورد شده توسط W-H ASM با مقادیر پیشین کرنش همسانگرد (ε_{iso}) با توجه به ماهیت ناهمسانگرد مدول یانگ تفاوت دارند. نمودار مربوط به مدل کرنش ناهمسانگرد در شکل ۴ الف نشان داده شده است. تنش (σ) هر نمونه از شیب منحنی محاسبه و در جدول ۱ گزارش شده است.

برای تعیین چگالی انرژی تغییر شکل بلور می‌توان از مدل چگالی انرژی تغییر شکل (EDM) استفاده نمود. برای یک سیستم کشسان که از قانون هوک پیروی می‌کند، چگالی انرژی را می‌توان از $u=(\varepsilon^2 Y_{hkl})/2$ محاسبه کرد. بنابراین معادله ویلیامسون- هال کرنش همسانگرد، رابطه (۲)، را می‌توان با توجه به رابطه چگالی انرژی و کرنش به شکل زیر بازنویسی کرد [۲۱]:

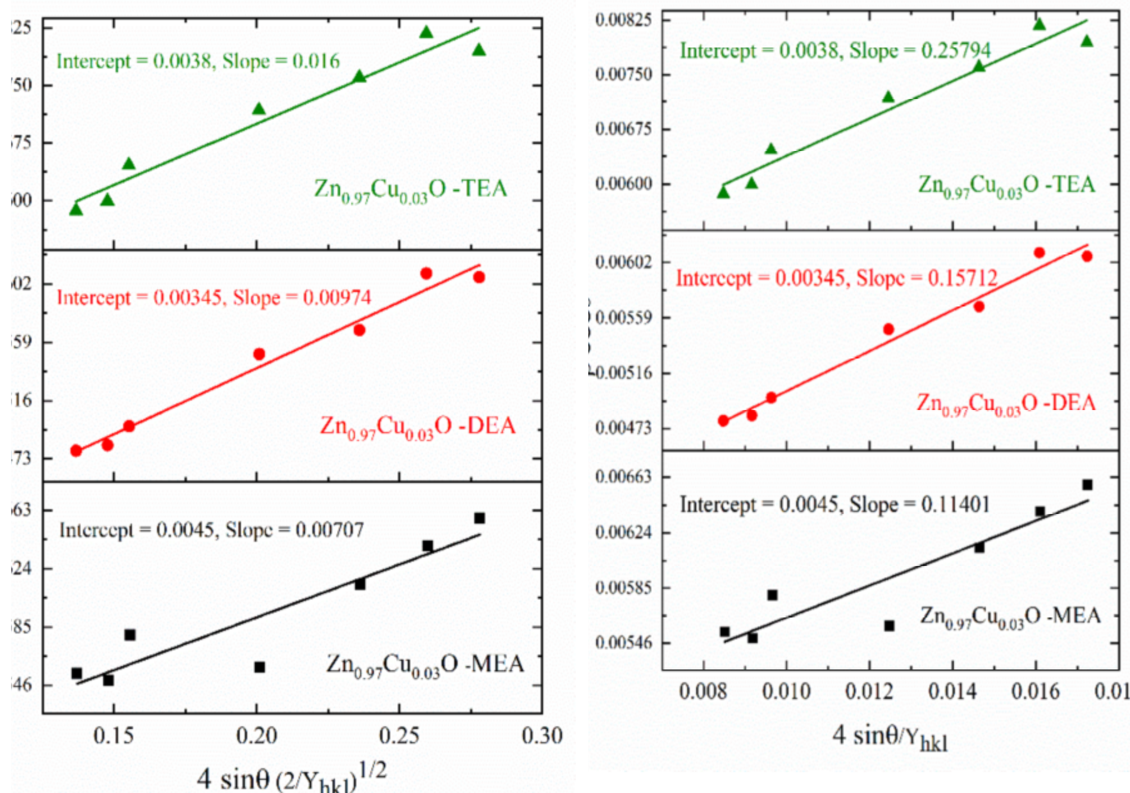
$$\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}=\frac{k\lambda}{D_v}+4\sin\theta_{hkl}\left(\frac{2u}{Y_{hkl}}\right)^{1/2} \quad (۵)$$

چگالی انرژی و اندازه بلورک به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار $\beta\cos\theta$ نسبت به $(4\sin\theta).(2/Y)^{1/2}$ در شکل ۴ ب به دست آمدند و در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

برای ساختار ششگوش، ثابت‌های شبکه (c,a) از رابطه زیر به دست می‌آیند.

$$\frac{1}{d_{hkl}}=\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2} \quad (۶)$$

hkl شاخص‌های میلر دسته صفحات و d فاصله میان آنها، هستند. پارامترهای شبکه برای همه نمونه‌ها محاسبه‌شد و در جدول ۱ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش کرنش به افزایش پارامترهای شبکه a و c کمک کرده و منجر به جهت-گیری قوی صفحه (۰۰۲) در CZO-TEA نسبت به دو نمونه دیگر می‌شود.



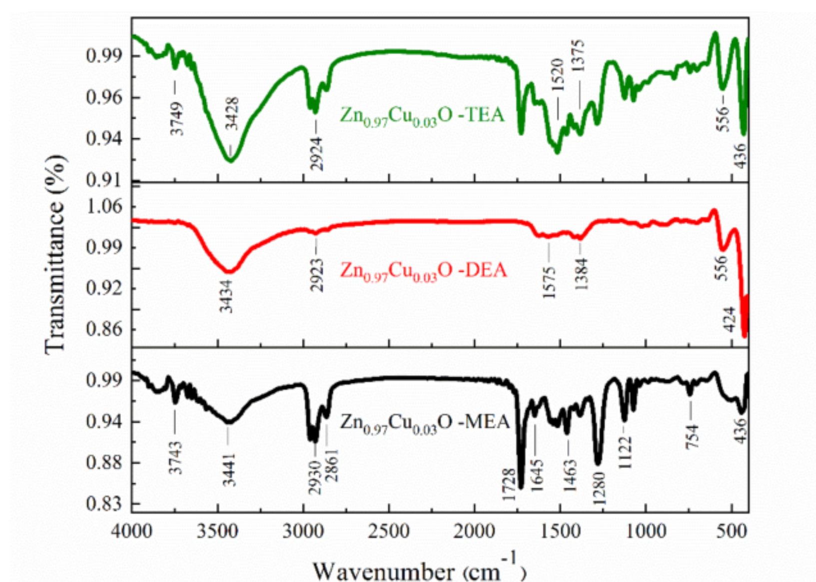
شکل۴ نمودارهای مدل (الف)کرنش ناهمسانگرد و (ب) چگالی انرژی تغییر شکل همسانگرد ویلیامسون- هال نانوذرات Zn0.97Cu0.03O تهیه شده با پایدارسازهای مختلف.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.18.5]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.257]

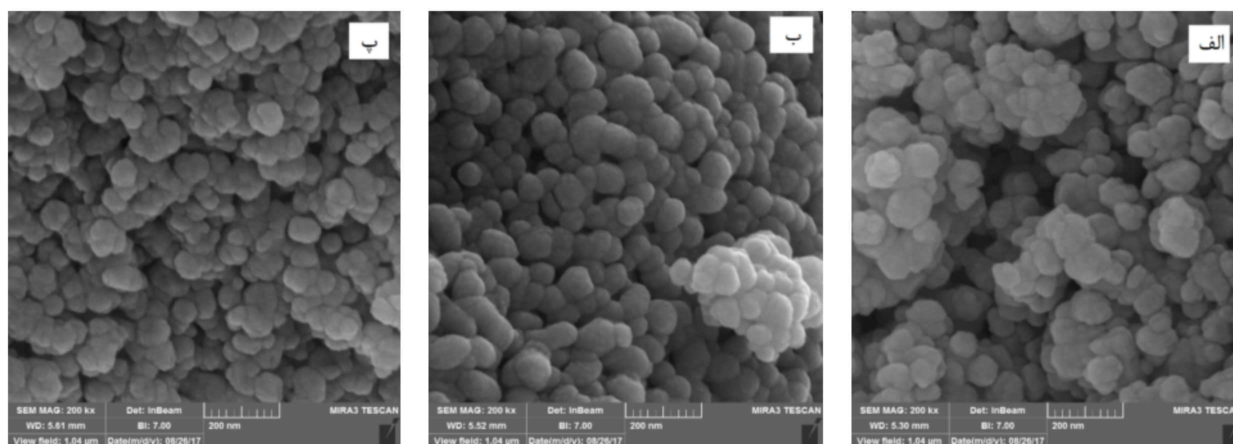
در شکل ۵، طیف FTIR نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ نشان داده شده است. شدت و جایگاه قله‌ها در نمونه‌ها با تغییر پایدارسازها تغییر می‌کند. قله‌های موجود در cm^{-1} ۴۰۰-۶۰۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی Zn–O است. قله‌های در ۱۱۲۲ و cm^{-1} ۱۲۸۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O هستند که در نمونه دی‌اتانول آمین شدت آن‌ها بسیار کمتر است. قله‌های در ۱۳۷۵ و cm^{-1} ۱۴۶۳ به ترتیب مربوط به پیوندهای ارتعاشی C-O-C و C=O هستند. قله موجود در cm^{-1} ۱۶۴۵ مربوط به ارتعاش-های خمشی H-O-H آب موجود در نانوبلور ZnO است. قله در cm^{-1} ۱۷۲۸ مربوط به پیوند ارتعاشی C=O و قله در گستره cm^{-1} ۲۸۶۱-۲۹۵۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-H ناشی از حلال الکلی است. سرانجام، قله‌های موجود در گستره cm^{-1} ۳۷۴۹-۳۴۲۸ مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H ناشی از رطوبت موجود در محیط است [۲۲، ۲۳].

ریختار نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس تهیه شده با سه پایدارساز متفاوت، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد که تصاویر در شکل ۶ نشان داده شده است. تصاویر نشانگر ذرات اندازه کروی با گستره نانومتر هستند. همچنین با افزایش گروه آمین در سل اولیه، انباشتگی نانوذرات کاهش یافته و سطح موثر افزایش می‌یابد.

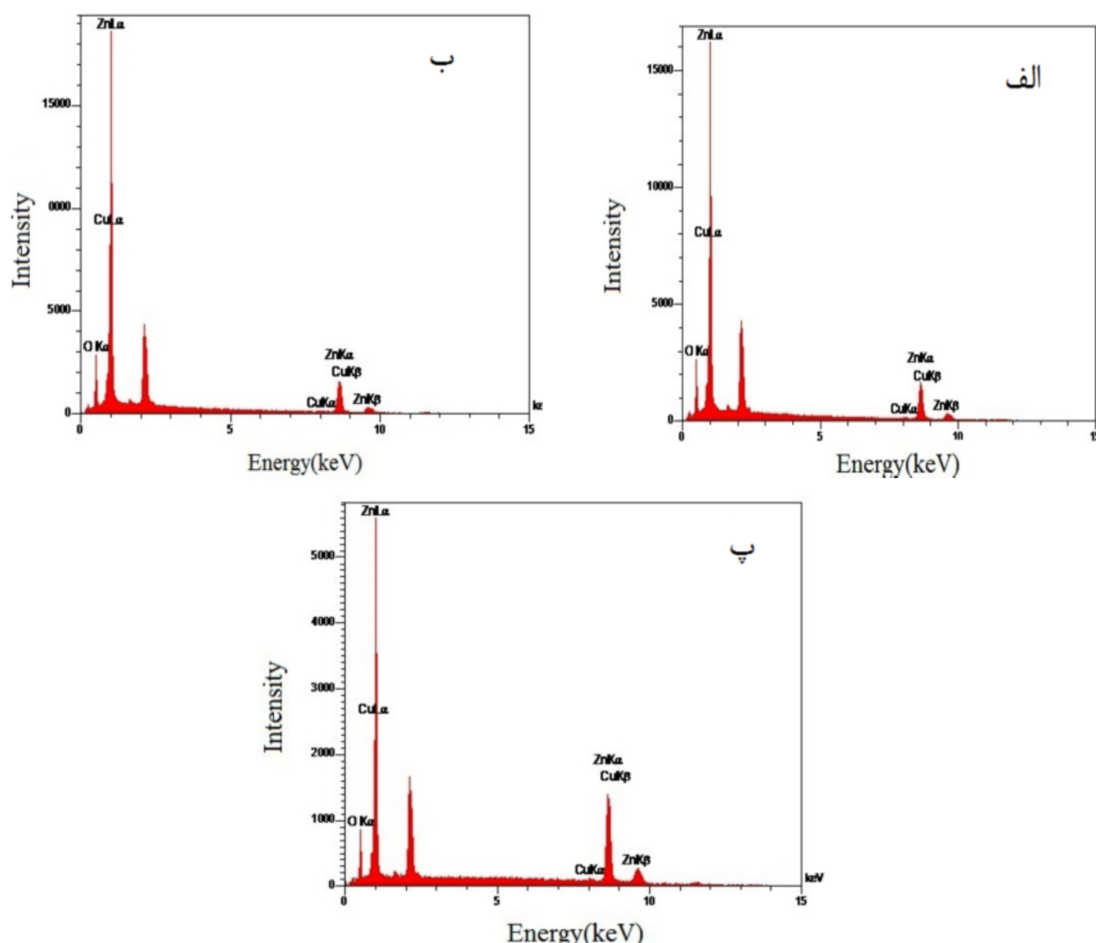
حضور عناصر مختلف در نانوذرات اکسید روی آلاییده با ۳٪ مس تهیه‌شده با سه پایدارساز مختلف با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، بررسی شد (شکل ۷).



شکل۵ طیف FTIR نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه‌شده با سه پایدارساز مختلف و کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C.



شکل۶ تصاویر FESEM نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه شده با پایدارسازهای (الف) مونو-، (ب) دی- و (پ) تری- اتانول آمین با بزرگنمایی ۲۰۰ kx.



شکل۷ طیف EDS نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه‌شده با سه پایدارساز (الف) مونو-، (ب) دی- و (پ) تری- اتانول آمین.

طیف بازتاب پخشی نانو ذرات اکسید روی آلاییده با ۳٪ مس در شکل ۸ الف نشان داده شده است. دیده می‌شود که با تغییر پایدارساز میزان بازتاب پخشی تغییر می‌کند و جابجایی در لبه جذب نمونه‌های تهیه شده به علت بی‌نظمی ساختاری است که دنباله اورباخ[1] را در گاف نواری بوجود می آورد [۲۴]. تابع کوبلکا- مانک[2] با استفاده از رابطه زیر بر حسب طول‌موج برای همه نمونه‌ها محاسبه شد [۲۵].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (۷)$$

که R طیف بازتاب نمونه‌هاست. گاف نواری با استفاده از رابطه تاوک[3] محاسبه گردید.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (۸)$$

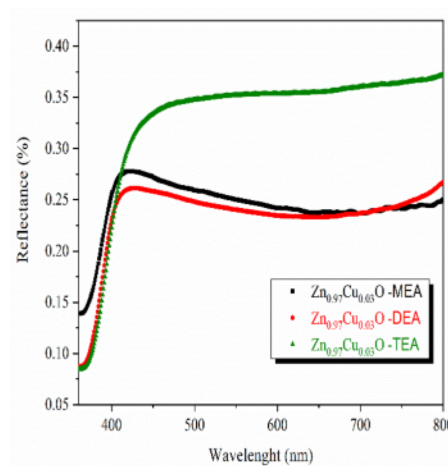
در این رابطه، hν انرژی فوتون، α ضریب جذب و معادل با *F(R)/d* (d ضخامت قرص تهیه شده از نمونه است) در ناحیه جذب قوی و A مقداری ثابت است. توان n به نوع گذار بستگی دارد و مقدار n = ۰/۵ برای گذار مستقیم بین نواری و n = ۲ برای گذار غیرمستقیم است [۲۶].

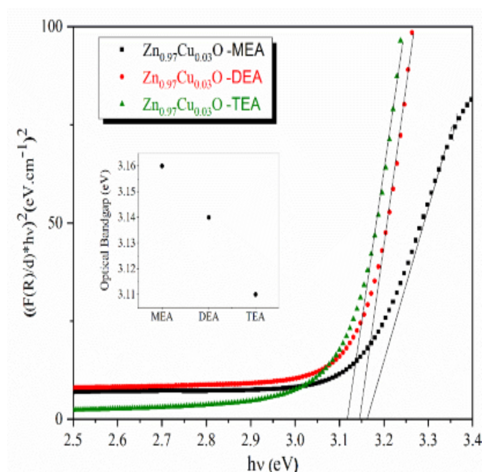
با توجه به گذار مستقیم در اکسید روی، با رسم نمودار $((F(R)/d)*h\nu)^2$ نسبت به hν و برون‌یابی قسمت خطی منحنی (شکل ۸ ب) مقدار گاف نواری هر سه نمونه تعیین شد. کمترین گاف نواری با مقدار ۳/۱۱ eV مربوط به نمونه تری-اتانول آمین و بیشترین مقدار ۳/۱۶ eV مربوط به نمونه مونواتانول آمین است. کاهش در گاف نواری نمونه‌ها با افزایش گروه آمین را می‌توان به اثر محدودیت کوانتومی، افزایش تنش و بی‌نظمی ساختاری در نمونه‌ها نسبت داد. [۲۷]. نمودار ارتباط بین نوع پایدارساز مورد استفاده در تهیه سل و گاف نواری نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس داخل شکل ۸ ب نشان داده شده است.

شکل ۹ طیف گسیل نورتابی (PL) فوتودرخشندگی نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس تهیه شده با پایدارسازهای متفاوت را نشان می‌دهد. این نمونه‌ها در معرض تابش باریکه‌ای

1- Urbach Tail
2- Kubelka-Munk
3- Tauc

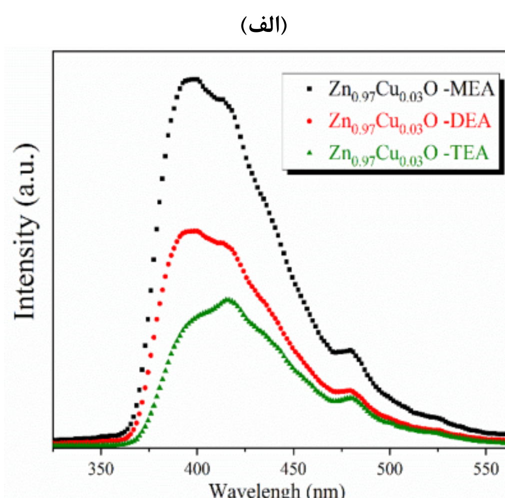
با طول‌موج برانگیختگی ۳۰۰ nm قرار گرفتند. چنان که دیده می‌شود، نمونه تهیه‌شده با MEA بیشترین شدت گسیل در قله‌های نورتابی را از خود نشان می‌دهد که با افزایش گروه آمین از شدت قله‌های PL کاسته می‌شود. در شکل ۹ ب، طیف نورتابی نمونه تهیه شده با MEA توسط برازش گاوسی به سه قله تفکیک شد. نوارهای گسیل در ناحیه UV و مرئی دیده می‌شوند. قله موجود در طول‌موج ۳۹۵ nm مربوط به گسیل نزدیک لبه نوار (NBE) و ناشی از بازترکیب اکسیتون‌هاست [۲۸]. با برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش، یک حفره ایجاد می‌شود. این حفره فعال توسط تهی‌جاهای اکسیژن جذب‌شده و یک تهی‌جای دوبار یونیده تولید می‌کند بازترکیب تهی‌جاهای دوبار یونیده با الکترون‌های برانگیخته‌شده‌ی نوار رسانش پرتویی در این ناحیه منتشر می‌کند. این قله در نمونه تهیه‌شده با تری‌اتانول آمین به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جاشده و با کاهش گاف نواری آن همخوانی دارد. از سویی، شدت نسبی گسیل آن نسبت به گسیل مرئی کاهش می‌یابد که نشانه افزایش چگالی نقص‌های شبکه است [۲۸]. قله مربوط به ۴۱۳ nm که در هر سه نمونه با شدت‌های مختلف دیده می‌شود به انتقال الکترون از جایگاه روی درون‌شبکه‌ای به نوار ظرفیت اشاره دارد. همچنین قله در ۴۸۰ nm مربوط به انتقال الکترون از نوار رسانش به تهی‌جای روی است [۲۹].



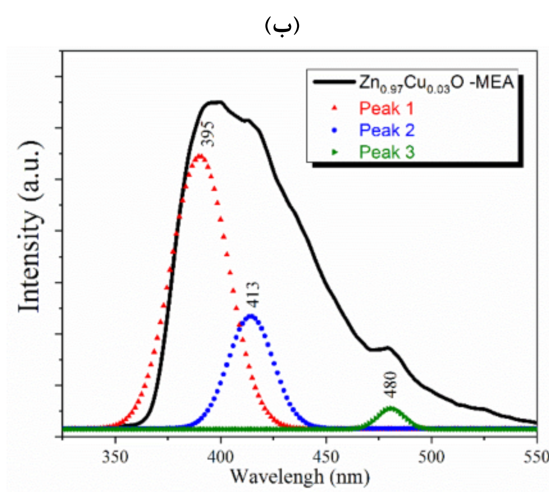


شکل۸ (الف) طیف بازتاب پخشی و (ب) نمودار تعیین گاف نواری نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه‌شده با پایدارسازهای مونو-، دی - و تری- اتانول آمین.

(الف)



(ب)



شکل۹ (الف) طیف نورتابی نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه شده با پایدارسازهای آمینوالکلی، (ب) برازش گاوسی قله‌های نورتابی نانوذرات $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ تهیه‌شده با پایدارساز مونو اتانول آمین.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.18.5]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.257]

برداشت

نانوذرات اکسید روی آلاییده با مس به روش سل-ژل با استفاده از سه پایدارساز آمینوالکل متفاوت تهیه شدند و ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی آن‌ها بررسی شد. الگوی پراش پرتو ایکس ساختار ششگوشی ورتسایت اکسید روی را برای هر سه نمونه تایید کرد. تغییر پایدارسازها منجر به تغییر اندازه بلورک‌ها و پارامترها شبکه شد، به طوری که نمونه تهیه شده با مونواتانول آمین کوچک‌ترین اندازه بلورک را دارد. تنش، کرنش و چگالی انرژی تغییر شکل شبکه نانوذرات با افزایش گروه آمین در سل اولیه افزایش یافت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانو ذرات شبه کروی را نشان می‌دهد و نمونه تهیه شده با تری‌اتانول آمین کمترین انباشتگی ذرات را داشت. بررسی‌های FTIR و EDS به ترتیب حضور گروه‌های عاملی (پیوندهای شیمیایی Zn-O) و اتم‌های روی و مس را برای هر سه نمونه تایید می‌کردند. نتایج به دست آمده از طیف بازتاب پخشی نشان داد که نمونه‌های تهیه‌شده با تری‌اتانول آمین و مونواتانول آمین به ترتیب دارای کمترین و بیشترین مقدار گاف نواری هستند. طیف‌های نورتابی نمونه‌ها نشان داد که هر سه نمونه دارای گسیل آبی در گستره مرئی هستند که قله‌های گسیلی ناشی از بازترکیب اکسیتونی و نواقص ذاتی موجود در ساختار هستند. با تغییر پایدارساز از مونو - به تری‌اتانول آمین، شدت قله‌ها کاهش می‌یابد. با افزایش گروه‌های آمین (تغییر از مونواتانول آمین به تری‌اتانول آمین) در تهیه نانوذرات، قله گسیلی نزدیک لبه نواری مربوط به بازترکیب اکسیتونی به سمت طول‌موج‌های بالاتر جابه‌جا شد که با کاهش گاف نواری محاسبه شده از طیف بازتاب پخشی همخوانی دارد.

مراجع

[1] Jagadish C., Pearton SJ., *"Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications"*, Elsevier New York, 2006.

[2] Deshwal M., Arora A., *"Enhanced acetone detection using Au doped ZnO thin film sensor"*, Journal of Materials Science: Materials in electronics 29 (2018) 15315–15320.

[3] Naderi M., Zargarshoshtari M., Kazeminejad I., *"Investigation of precursor solution concentration effect on morphology and optical properties of zinc oxide nanorods for polymer solar cells application"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (4) (2018) 885-894.

[4] Yuonesi M., Izadifard M., Ghazi M. E., Esmaili Ghodsi F., *"Influence of Co and Fe substitution on optical and structural properties of zinc oxide thin films"* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 19 (3) (2011) 65-72.

[5] Zargar Shoushtari M., Poormoghadam A., Farbod M., *"Fabrication and study of structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoparticles"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2) (2016) 309-316.

[6] Sarraf N., Hasanpour A., Hashemizade Aghda A., Akhound A., *"Investigation of room temperature ferromagnetic behavior in Mn doped ZnO nanoparticles"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23 (2) (2015) 383-388.

[7] Nimbalkar A.R., Patil M.G., *"Synthesis of highly selective and sensitive Cu-doped ZnO thin film sensor for detection of H_2S gas"*, Materials Science in Semiconductor Processing 71 (2017) 332–341.

[8] Yang S., Zhang Y., Mo D., *"Spectroscopic ellipsometry studies of sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films"*, Thin Solid Films 571 (2014) 605–608.

[9] Joshi K., Rawat M., Gautam S.K., Singh R.G., Ramola R.C., Singh F., *"Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films"*, Journal of Alloys and Compounds 680 (2016) 252–258.

[10] Lupan O., Pauporte T., Viana B., Aschehoug P., *"Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN color tunable light emitting diode applications"*, Electrochimica Acta 56 (2011) 10543-10549.

[11] Fang M., Tang C.M., Liu Z.W., *"Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Cu-doped ZnO single crystal nanoparticles with modified photoluminescence and confirmed ferromagnetism"*, Journal of Electronic Materials 47 (2018) 1390-1396.

[12] Giraldi T.R., Santos G.V.F., Mendonca V.R., Ribeiro C., Weber I.T., *"Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and*

photocatalyticactivity of ZnO", Materials Chemistry and Physics 136 (2012) 505-511.

[13] Kumar K.D.A, Ganesh V., Shkir M., AlFaify S., Valanarasu S., "*Effect of different solvents on the key structural, optical and electronic properties of sol–gel dip coated AZO nanostructured thin films for optoelectronic applications*", Journal of Materials Science: Materials in electronics 29 (2018) 887–897.

[14] Winer I., Shter G.E., Lahav M.M, Grader G.S., "*Effect of solvents and stabilizers on sol–gel deposition of Ga-doped zinc oxide TCO films*", Journal of Materials Research 26 (2011) 1309-1315.

[15] Bekkari R., Laanab L., Boyer D., Mahiou R., Jaber B., "*Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles*", Materials Science in Semiconductor Processing 71 (2017) 181-187.

[16] Sakka S., Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing Characterization and Applications1st Edition, Springer.

[17] Thongsuriwong K., Amornpitoksuk P., Suwanboon S., *The effect of aminoalcohols (MEA, DEA and TEA) on morphological control of nanocrystalline ZnO powders and its optical properties*", Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 730–734.

[18] Elilarassi R., Sambasiva Rao P., Chandrasekaran G.,"*Diluted magnetic semiconductor properties in $Zn_{1-x}Cu_xO$ nanoparticles synthesized by sol gel route*", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 57 (2011) 101-108.

[19] Koao L.F., Dejene B.F., Swart H.C., "*The effect of Cu^{2+} on structure, morphology and optical properties of flower-like ZnO synthesized using the chemicalbath deposition method*", Journal of Physica B 439 (2014) 173–176.

[20] Labhane P. K., Huse V. R., Patle L. B., Chaudhari A. L., Sonawane G. H., "*Synthesis of Cu Doped ZnO Nanoparticles: Crystallographic, Optical, FTIR, Morphological and Photocatalytic Study*", Journal of Materials Science and Chemical Engineering 3 (2015) 39-51.

[21] Khorsand Zak A., Abd. Majid W.H.,Abrishami M.E., Yousefi R., "*X-ray analysis of ZnO nanoparticles by WilliamsoneHall and sizeestrain plot methods*", Solid State Science 13 (2011) 251-256.

[22] Vajargah P.H., Abdizadeha H., Ebrahimifarda R., Golobostanfard M.R., "*Sol–gel derived ZnO thin films: Effect of amino-additives*", Applied Surface Science 285 (2013) 732– 743.

[23] Forouzani M., Mardani H.R., Ziari M., Malekzadeh A., Biparva P., "*Comparative study of oxidation of benzyl alcohol: Influence of Cu-doped metal cation on nano ZnO catalytic activity*", Chemical Engineering Journal 275 (2015) 220-226.

[24] Burstein E., "*Anomalous optical absorption limit in InSb*", Physical Review Journals Archive 93 (1954) 632-633.

[25] Choudhury B., Choudhury A., *Tailoring luminescence properties of TiO_2 nanoparticles by Mn doping*", Journal of Luminescence 136 (2013) 339–346.

[26] Tauc J., Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York, 1974.

[27] Prasada Rao T., Santhosh Kumar M.C., Anbumozhi Angayarkanni S., Ashok M., "*Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis*", Journal of Alloys and Compounds 485 (2009) 413-417.

[28] Monemdjou A., Ghodsi F.E., Mazloom J., "*The effects of surface morphology on optical and electrical properties of nanostructured AZO thin films: fractal and phase imaging analysis*", Superlattices Microstruct. 74 (2014) 19–33.

[29] Oliva J., Torres L.D., Castro A.T., Salas P., Mayen L.P., Rosa E.D.L, "*Effect of TEA on the blue emission of ZnO quantum dots with high quantum yield*", Optical Materials Express 5 (2015) 1109-1121.